

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/004115 A1

(43) Date de la publication internationale
15 janvier 2015 (15.01.2015)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
H01B 3/30 (2006.01) *C08K 3/38* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/064561
- (22) Date de dépôt international :
8 juillet 2014 (08.07.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1356684 8 juillet 2013 (08.07.2013) FR
- (71) Déposants : UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III [FR/FR]; 118 route de Narbonne, F-31400 Toulouse (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : DIAHAM, Sombel; 170 Route d'Ensarla, F-31620 Villeneuve-les-Bouloc (FR). LEBEY, Thierry; 1 rue de Metz, F-31000 Toulouse (FR). LOCATELLI, Marie-Laure; 7 avenue du Lauragais, F-31750 Escalquens (FR). SAYSOUK, François; 26 Impasse Saint-Roch / Appt3, F-31400 Toulouse (FR).
- (74) Mandataire : FOURCADE, Emmanuelle; Schmit-Chretien, Parc de Basso Cambo, 4, Rue Paul Mesplé, F-31100 Toulouse (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : ELECTRICALLY INSULATING COMPOSITE MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING SUCH A MATERIAL AND USE THEREOF AS EN ELECTRICAL INSULANT

(54) Titre : MATÉRIAU COMPOSITE ÉLECTRIQUEMENT ISOLANT, PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN TEL MATÉRIAU ET SON UTILISATION EN TANT QU'ISOLANT ÉLECTRIQUE

(57) Abstract : The invention relates to an electrically insulating material comprising a thermostable and electrically insulating polymer matrix wherein electrically insulating inorganic nanoparticles of all sizes smaller than or equal to 200nm are dispersed. Said material is especially applicable as an electrical insulant, especially in the form of a film, in electrical, electronic or electrotechnical systems wherein it may be subjected to temperatures higher than 200°C and strong electric fields.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau électriquement isolant, comportant une matrice d'un polymère thermostable et électriquement isolant, dans laquelle sont dispersées des nanoparticules inorganiques électriquement isolantes présentant toutes des dimensions inférieures ou égales à 200 nm. Ce matériau trouve notamment application en tant qu'isolant électrique, notamment sous forme de film, dans des systèmes électriques, électroniques ou électrotechniques dans lesquels il est susceptible d'être soumis à des températures élevées, supérieures à 200 °C, et à de forts champs électriques.



WO 2015/004115 A1

**MATÉRIAU COMPOSITE ÉLECTRIQUEMENT ISOLANT, PROCÉDÉ DE
FABRICATION D'UN TEL MATÉRIAU ET SON UTILISATION EN TANT
QU'ISOLANT ÉLECTRIQUE**

La présente invention s'inscrit dans le domaine de l'isolation électrique, notamment de composants de systèmes électroniques, électriques ou électrotechniques susceptibles d'être soumis à des températures élevées et à de forts champs électriques, en particulier de systèmes de conversion ou de
5 stockage d'énergie électrique. Plus particulièrement, l'invention concerne un matériau électriquement isolant, à base d'une matrice polymère et de nanoparticules inorganiques, ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel matériau. L'invention concerne en outre l'utilisation d'un tel matériau composite, en particulier sous forme d'un film, en tant qu'isolant électrique, et
10 un système électrique, électronique ou électrotechnique dans lequel ce matériau est mis en œuvre en tant qu'isolant électrique.

Les composants des systèmes électriques, électroniques ou électrotechniques sont fréquemment soumis à de fortes températures, auxquelles il est souhaitable qu'ils soient aptes à fonctionner, et qui plus est de
15 manière fiable. Ce besoin est devenu d'autant plus aigu que les températures auxquelles sont soumis les composants de tels systèmes sont de plus en plus élevées. Par exemple, la tendance à la miniaturisation des systèmes électroniques à forte dissipation de chaleur et/ou embarqués, notamment dans
20 le domaine de l'aéronautique, de la traction ferroviaire et du spatial, entraîne une augmentation de la densité de puissance de leurs composants actifs. Les composants de ces systèmes sont de ce fait soumis à des températures de fonctionnement de plus en plus élevées, en même temps qu'à des conditions plus drastiques de tension et de champ électrique.

De manière conventionnelle, il est mis en œuvre, pour réaliser
25 l'isolation intrinsèque ou extrinsèque des composants de systèmes électroniques, par exemple l'isolation de surface de semi-conducteurs ou l'isolation inter-composants dans le domaine de la microélectronique, et notamment de la microélectronique de puissance, des revêtements de

matériaux polymères isolants électriques, tels que des polyimides, choisis pour leur grande stabilité thermique et leurs propriétés mécaniques compatibles avec une application, sous forme de couche mince, en tant qu'isolants électriques au sein de tels systèmes.

5 Cependant, il a été observé par les présents inventeurs que les propriétés d'isolation électrique de tels polymères se dégradent sous l'effet d'une augmentation de température, notamment pour les températures supérieures à 200 °C.

Plus particulièrement, les matériaux polymères thermostables isolants
10 électriques utilisés de manière conventionnelle dans les systèmes électriques / électroniques / électrotechniques, tels que les polyimides, présentent une forte dégradation de leurs propriétés diélectriques et d'isolation électrique dans la gamme de températures au-dessus de 200 °C, se traduisant notamment par une augmentation des pertes diélectriques et de la résistivité en courant
15 continu, et par une chute du champ de rupture diélectrique. Ces matériaux deviennent ainsi semi-isolants. A titre d'exemple, en ce qui concerne les polyimides, on observe que la résistivité électrique volumique DC (ρ) devient inférieure à $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, et le facteur de pertes diélectriques ($\tan\delta$) devient supérieur à 10 %, au-delà de 200 °C. De plus, le champ de rupture s'effondre
20 avec l'augmentation de la température, avec des diminutions pouvant aller jusqu'à plus de 50 % par rapport à sa valeur à 25 °C. Ces matériaux deviennent ainsi techniquement peu performants, voire défaillants, au-dessus de 200 °C.

Il s'avère donc souhaitable de disposer d'un matériau isolant électrique
25 qui présente les propriétés avantageuses des matériaux polymères proposés par l'art antérieur pour l'isolation électrique des composants de systèmes électroniques, en termes de stabilité thermique et de propriétés mécaniques, tout en présentant des performances d'isolation électrique à des températures élevées, typiquement au-delà de 200 °C, y compris sous fort champ électrique,
30 de sorte à assurer la fiabilité de fonctionnement des systèmes au sein desquels il est mis en œuvre en tant qu'isolant électrique. La présente invention vise à

proposer un matériau présentant de telles propriétés.

Dans un objectif tout autre que celui de la présente invention, il a été proposé par l'art antérieur de modifier des matériaux polymères électriquement isolants, plus particulièrement à base de polyimide, en y incorporant une charge minérale, plus précisément des particules de nitrure de bore, ceci afin
5 d'en améliorer les propriétés thermiques.

A titre d'exemple d'un tel art antérieur, on peut citer la publication de Sato et al. (2010), qui décrit un matériau composite à base d'une matrice de polyimide dans laquelle sont dispersées des particules de nitrure de bore dont
10 la taille est inférieure à $0,7 \mu\text{m}$ et de surface spécifique de $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; ou encore la publication de Li et al. (2011), qui décrit également un matériau à base d'une matrice d'un polyimide dans laquelle sont dispersées des particules de nitrure de bore. La taille moyenne de ces particules est décrite comme égale à 70 nm .
Il apparait des figures de ce document, notamment de la figure 3, qu'une
15 quantité non négligeable de ces particules présentent des dimensions de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Comme exposé ci-dessus, l'objet de ces travaux antérieurs était d'améliorer les propriétés de conduction thermique des matériaux à base de polyimide. Aucun de ces documents ne s'intéresse aux propriétés d'isolation électrique des matériaux proposés.

Il a maintenant été découvert par les présents inventeurs que de
20 manière tout à fait surprenante et remarquable, les propriétés d'isolation électrique des matériaux polymères thermostables électriquement isolants, en particulier des polyimides, étaient fortement améliorées aux températures supérieures à $200 \text{ }^\circ\text{C}$, y compris dans des conditions de fort champ électrique,
25 lorsque des nanoparticules inorganiques électriquement isolantes, répondant à des caractéristiques de taille bien précises, étaient incorporées dans une matrice de tels polymères.

Ainsi, il est proposé selon la présente invention un matériau électriquement isolant, comportant une matrice d'un polymère thermostable et
30 électriquement isolant, dans laquelle sont dispersées des nanoparticules

inorganiques électriquement isolantes. Ces nanoparticules inorganiques électriquement isolantes sont choisies parmi les nitrures de métal électriquement isolants, le diamant, les oxydes d'au moins un métal des colonnes 1 à 11 de la classification périodique des éléments électriquement isolants, et leurs mélanges, et l'ensemble de ces nanoparticules inorganiques électriquement isolantes présentent des dimensions inférieures ou égales à 200 nm. On entend par là que chacune des nanoparticules est telle qu'aucune de ses dimensions spatiales n'est supérieure à 200 nm. Le matériau selon l'invention se distingue en cela des matériaux proposés par l'art antérieur, notamment par la publication de Li et al. (2011), dans lesquels une quantité non négligeable des particules présente au moins une dimension supérieure à 200 nm.

Par polymère électriquement isolant, on entend dans la présente description un polymère présentant des propriétés d'isolation électrique à la température ambiante, c'est-à-dire à environ 25 °C.

Par polymère thermostable, on entend au sens de la présente invention un polymère dont la masse est sensiblement conservée lorsqu'il est soumis à une élévation de température, au moins jusqu'à une température de 350 °C, c'est-à-dire que la perte de masse est inférieure à 10 % en analyse thermogravimétrique mesurée à 10 °C/min. En fonction des applications auxquelles le matériau est destiné, notamment pour les applications à haute température, par exemple au-delà de 250 °C, on choisit avantageusement selon l'invention, pour la constitution du matériau, un polymère pour lequel, au moins jusqu'à une température de 400 °C, la perte de masse est inférieure à 5 % en analyse thermogravimétrique mesurée à 10 °C/min.

Les nanoparticules électriquement isolantes sont en outre ici définies de manière classique en elle-même, comme des nanoparticules de conductivité électrique inférieure ou égale à $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Une telle définition exclut notamment les nanoparticules d'oxyde de titane (TiO_2), qui sont semi-isolantes et présentent une conductivité électrique supérieure à cette valeur, comme décrit dans la publication de Feng et al. (2013).

Le matériau selon la présente invention conserve avantageusement des propriétés d'isolation électrique aux températures élevées, y compris supérieures à 200 °C, ceci tant en courant continu (DC) qu'en courant alternatif (AC), et sous fort champ électrique. Dans la gamme de températures de 200 à 400 °C, il présente ainsi des propriétés électriques et diélectriques très largement améliorées par rapport aux matériaux proposés par l'art antérieur.

En particulier, pour le matériau conforme à l'invention, le champ de rupture diélectrique en courant continu n'est pas dégradé au-dessus de 200 °C, contrairement aux matériaux de constitution similaire mais dans lesquels une partie au moins des particules présentent au moins une dimension supérieure à 200 nm tels qu'ils sont proposés par l'art antérieur. Par rapport à de tels matériaux, et aux matériaux constitués du polymère non chargé, les valeurs du champ de rupture sont augmentées de manière très significative.

En outre, l'ensemble des autres propriétés diélectriques du matériau selon l'invention sont également améliorées par rapport aux matériaux de l'art antérieur. A hautes températures, supérieures à 200 °C, le matériau selon l'invention présente notamment, par rapport aux polymères non chargés : des valeurs du facteur de pertes diélectriques à une fréquence de 1 kHz réduites d'un facteur 5 à 1000 ; des valeurs de la résistivité électrique volumique en DC fortement augmentées, d'un facteur 1000 à 100000 ; des densités de courant de fuite diminuées, y compris sous forts champs électriques, plus particulièrement diminuées d'un facteur 10 à 100000 sous champs électriques supérieurs à 10 kV/mm.

Le matériau selon l'invention, conservant ses propriétés d'isolant électrique dans une gamme de températures et de champs électriques dans lesquelles les polymères homogènes non chargés en nanoparticules, ou les polymères chargés en nanoparticules de taille plus importante, perdent ces mêmes propriétés et deviennent semi-isolants, permet ainsi de palier les inconvénients des matériaux de l'art antérieur en termes d'isolation électrique à hautes températures. Il répond ainsi avantageusement aux exigences sévères

des domaines de la conversion et du stockage d'énergie électrique dans la gamme de températures de 200 à 400 °C, en particulier sous fort champ électrique.

Ce matériau trouve notamment, mais non limitativement, application en tant qu'isolant électrique dans les systèmes électriques, électroniques et électrotechniques, tels que : les condensateurs de stockage d'énergie haute température et haute tension à faibles pertes diélectriques ; les systèmes de l'électronique de puissance haute température, haute tension et fort champ électrique ; les systèmes du domaine de l'électrotechnique, tels que les moteurs, machines électriques, fonctionnant sous des contraintes sévères de température, tension, pression, etc., y compris pour l'isolation des transformateurs, câbles, etc. ; les systèmes à forte densité de puissance tels que les systèmes intégrés, optiques, optoélectroniques, de conversion photovoltaïque, à micro-ondes, etc. ; et plus généralement tout système requérant des solutions d'isolation électrique sous haute température et fort champ électrique, notamment dans les domaines du transport, de l'industrie, de l'exploitation pétrolière, de la recherche géothermale, du spatial, etc. Il peut également être mis en œuvre pour l'isolation par passivation ou encapsulation de substrats métallisés, puces par exemple en carbure de silicium, en diamant ou en nitrure de gallium, et les couches d'isolation intermétalliques, etc.

La mise en œuvre du matériau selon l'invention dans de tels systèmes permet notamment avantageusement :

- d'augmenter la durée de vie des systèmes de conversion par l'amélioration de la fiabilité des systèmes d'isolation qui y sont mis en œuvre, ainsi que de diminuer les coûts liés à la maintenance ;

- de diminuer la masse et le volume des systèmes de conversion d'énergie électrique, permettant ainsi leur intégration et/ou l'augmentation de leur capacité à travailler à plus haute température. Cela se traduit notamment par une diminution de la consommation d'énergie fossile, une augmentation du nombre de passagers embarqués dans les véhicules, tels que les avions ou les trains, etc.

Selon des modes de réalisation particuliers, le matériau selon l'invention répond en outre aux caractéristiques suivantes, mises en œuvre séparément ou en chacune de leurs combinaisons techniquement opérantes.

Dans des modes de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, l'ensemble des nanoparticules inorganiques électriquement isolantes dispersées dans la matrice présentent des dimensions inférieures ou égales à 100 nm, c'est-à-dire qu'aucune de leurs dimensions spatiales n'est supérieure à 100 nm.

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, les nanoparticules inorganiques électriquement isolantes qui sont présentes en dispersion dans la matrice polymère présentent une forme globalement sphérique. Ces nanoparticules peuvent en outre présenter toute forme cristallographique, notamment cubique ou hexagonale.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, en terme d'efficacité de l'isolation électrique à température élevée et sous fort champ électrique, les nanoparticules inorganiques électriquement isolantes présentent une distribution de taille monomodale.

Leur densité est en outre de préférence inférieure à 2 g/cm^3 . Une telle caractéristique facilite avantageusement leur dispersion dans la matrice polymère, ainsi que la mise en œuvre du matériau selon l'invention, en particulier pour des taux élevés de chargement volumique de la matrice polymère en nanoparticules.

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, les nanoparticules inorganiques électriquement isolantes sont présentes dans la matrice polymère dans un ratio volumique de 0,1 à 95 %, en particulier de 1 à 95 %, de préférence de 20 à 60 %, de préférence encore de 20 à 50 %, et préférentiellement de 35 à 45 %.

Pour certains types de particules, un taux de chargement volumique entre 35 et 45 % s'avère notamment particulièrement avantageux du point de vue du champ de rupture diélectrique, qui présente les valeurs les plus élevées

pour cette plage de concentration volumique, tout en assurant une grande facilité de manipulation du matériau.

Autrement, le ratio volumique de nanoparticules inorganiques électriquement isolantes dans la matrice polymère peut être compris entre 0,1
5 et 45 %.

Selon une caractéristique particulièrement avantageuse de l'invention, les nanoparticules inorganiques électriquement isolantes sont dispersées dans la matrice polymère de sorte à ne former aucun agglomérat de taille supérieure ou égale à 2 µm, de préférence supérieure ou égale à 1 µm.

10 Le polymère thermostable et électriquement isolant entrant dans la constitution de la matrice du matériau selon l'invention peut être choisi parmi tous les polymères, incluant les copolymères, répondant à de telles caractéristiques. Il peut aussi bien s'agir d'un polymère du type thermodurcissable, que d'un polymère du type élastomère.

15 Lorsque le polymère est du type thermodurcissable, il présente de préférence une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 200 °C, en particulier supérieure ou égale à 250 °C, en fonction de l'application visée pour le matériau et des températures auxquelles il est susceptible d'être soumis.

20 Le polymère thermostable et électriquement isolant selon l'invention peut notamment consister en un matériau silicone, par exemple sous forme de gel, d'élastomère ou de polydiméthylsiloxane (PDMS).

Autrement, le polymère peut consister en un polymère de type époxy, de type ester de cyanate, ou à tout autre polymère thermostable et
25 électriquement isolant, notamment aux polymères dont les précurseurs peuvent être mis en solution dans un solvant. A titre d'exemples de tels polymères, on peut citer les polymères de type polyimide (PI), polyamide-imides (PAI), polyétherimide (PEI), polyétheréthercétone (PEEK), benzocyclobutène (BCB), polyéthersulfone (PES), polyaryléthercétone (PAEK),
30 polyimide siloxane, poly-isoindolo-quinazolinedione, poly-phényl-quinoxaline,

polyquinixalone, polyquinoline, polyquinoxaline, polybenzimidazole (PBI), polybenzoxazole (PBO), poly(arylène éthers), polysilane, poly(perfluorocyclobutane), et leurs dérivés.

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, le polymère
5 thermostable électriquement isolant est un polyimide, par exemple de type dianhydride d'acide biphényle tétracarboxylique (BPDA) / p-phénylène diamine (PDA).

Dans des modes de réalisation particuliers du matériau selon l'invention, les nanoparticules inorganiques électriquement isolantes
10 comportent des nanoparticules de nitrure de métal, ou sont constituées de nanoparticules de nitrure de métal.

Les nanoparticules inorganiques électriquement isolantes sont par exemple choisies parmi les nanoparticules de nitrure d'aluminium (AlN), de nitrure de bore (BN), de nitrure de silicium (Si₃N₄), ou leurs mélanges. Elles
15 comportent notamment des nanoparticules de nitrure de bore. Elles sont par exemple uniquement constituées de nanoparticules de nitrure de bore.

Les nanoparticules inorganiques électriquement isolantes peuvent être, ou comporter, des nanoparticules de diamant (C).

Elles peuvent en outre être, ou comporter, des nanoparticules d'oxyde
20 d'un métal des colonnes 1 à 11 de la classification périodique des éléments, par exemple d'un métal de la colonne 1, d'un métal de la colonne 2, tel que le magnésium, le béryllium, le strontium ou le calcium, d'un métal de la colonne 3, d'un métal de la colonne 4, tel que le zirconium ou l'hafnium, d'un métal de la colonne 5, d'un métal de la colonne 6, d'un métal de la colonne 7, d'un métal
25 de la colonne 8, d'un métal de la colonne 9, d'un métal de la colonne 10, ou d'un métal de la colonne 11 de la classification périodique des éléments, tel que le cuivre.

Les nanoparticules inorganiques électriquement isolantes sont par exemple choisies parmi les nanoparticules d'oxyde de zirconium (ZrO₂),
30 d'oxyde de magnésium (MgO), d'oxyde de cuivre, d'oxyde de béryllium,

d'oxyde de strontium et de titane, etc., ou leurs mélanges. De tels oxydes métalliques peuvent le cas échéant comporter un ou plusieurs métaux supplémentaires, appartenant ou n'appartenant pas aux colonnes 1 à 11 de la classification périodique des éléments.

5 Le matériau selon l'invention peut se présenter sous différentes formes, en fonction de l'application visée. Il peut notamment être présenté sous forme de granules, à mettre en forme selon la configuration souhaitée.

Dans des modes de réalisation particuliers de l'invention, le matériau est mis en forme sous forme d'un film. Ce film présente de préférence une
10 épaisseur comprise entre 100 nm et 1 cm, de préférence entre 100 nm et 1 mm, préférentiellement comprise entre 1 et 100 μm , et préférentiellement encore comprise entre 1 et 10 μm .

Autrement, le matériau selon l'invention peut être mis en forme avec une plus grande épaisseur, notamment pour l'encapsulation de composants
15 électriques et / ou électroniques.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau selon l'invention, répondant à l'une ou plusieurs des caractéristiques ci-avant. Ce procédé comprend des étapes successives de :

- dispersion de nanoparticules inorganiques électriquement isolantes
20 présentant toutes des dimensions inférieures ou égales à 200 nm dans une composition liquide comprenant un ou des précurseur(s) d'un polymère thermostable et électriquement isolant, le cas échéant en solution dans un solvant, notamment lorsque le ou les précurseurs ne se présentent pas sous forme liquide,

25 - mise en forme de la dispersion ainsi obtenue, notamment par dépôt sous forme d'un film,

- et chauffage dans des conditions aptes à réaliser la réticulation du polymère et l'élimination du solvant.

Le cas échéant, les nanoparticules inorganiques électriquement

isolantes peuvent être pré-dispersées dans un solvant, préalablement à leur mélange avec le ou les précurseurs du polymère thermostable et électriquement isolant.

Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, les
5 nanoparticules inorganiques électriquement isolantes sont introduites dans la composition liquide dans une quantité telle que le taux de chargement volumique final de la matrice en nanoparticules est compris entre 0,1 et 95 %, en particulier entre 1 et 95 %, de préférence de 20 à 60 %, de préférence encore de 20 à 50 %, et préférentiellement entre 35 et 45 %.

10 Préalablement à leur introduction dans la composition liquide, les nanoparticules peuvent avoir subi tout traitement préalable adéquat, par exemple un pré-traitement de surface visant à faciliter leur dispersion dans la composition liquide. Dans le cas particulier dans lequel le matériau contient des nanoparticules de nitrure de bore, il est notamment tout à fait avantageux que
15 ces nanoparticules aient été soumises à une étape de séchage préalable, notamment par traitement thermique, en raison de leur caractère hygroscopique intrinsèque.

Dans des modes de mise en œuvre particuliers de l'invention, l'étape de dispersion des nanoparticules dans la composition liquide comprend le
20 mélange mécanique des nanoparticules dans cette composition liquide, puis la sonication du mélange ainsi obtenu, de sorte à assurer, par un phénomène de cavitation se produisant sous l'action des ultrasons, la cassure des agglomérats de nanoparticules et ainsi une bonne dispersion de ces dernières dans la composition.

25 Selon une caractéristique particulièrement avantageuse de l'invention, l'étape de dispersion des nanoparticules dans la composition liquide peut être suivie d'une étape d'élimination des agglomérats de taille supérieure ou égale à 2 μm , de préférence supérieure ou égale à 1 μm . Cette étape d'élimination des agglomérats de taille micrométrique est préférentiellement réalisée par
30 décantation par centrifugation. Il est du ressort de l'homme du métier de

déterminer les conditions de l'opération de centrifugation, en particulier quant à sa vitesse et à sa durée, de sorte à réaliser l'élimination des agglomérats de taille micrométrique. Le surnageant, contenant la phase dite nanométrique, dépourvue d'agglomérats de taille micrométrique, est alors utilisé pour l'étape
5 de mise en forme subséquente.

Cette mise en forme est notamment réalisée par dépôt de la dispersion obtenue sous forme d'un film, en particulier d'épaisseur comprise entre 100 nm et 1 cm, de préférence entre 100 nm et 1 mm, préférentiellement entre 1 et 100 μm , et préférentiellement encore entre 1 et 10 μm .

10 Un autre aspect de l'invention est un film électriquement isolant formé à base d'un matériau selon l'invention. Ce film est susceptible d'être obtenu par un procédé tel que décrit ci-dessus. Il présente de préférence une épaisseur comprise entre 100 nm et 1 cm, de préférence entre 100 nm et 1 mm, de préférence comprise entre 1 et 100 μm , et préférentiellement entre 1 et 10 μm .

15 Selon un autre aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'un matériau conforme à l'invention, répondant à l'une ou plusieurs des caractéristiques ci-avant, en tant qu'isolant électrique, notamment dans un système électrique, électronique ou électrotechnique, par exemple dans un système de conversion ou de stockage d'énergie électrique.

20 Cette utilisation peut notamment être réalisée à une température supérieure à 200 °C, le matériau selon l'invention présentant des propriétés électriques et diélectriques tout à fait avantageuses à des températures aussi élevées. Elle peut en outre être réalisée sous des conditions électriques drastiques, notamment sous fort champ électrique, par exemple d'au moins
25 10 kV/mm.

Le matériau selon l'invention peut notamment être appliqué sur un support à isoler électriquement, sous forme d'un film d'épaisseur comprise entre 100 nm et 1 cm, de préférence entre 100 nm et 1 mm, de préférence comprise entre 1 et 100 μm , et préférentiellement comprise entre 1 et 10 μm .

30 La présente invention concerne également un système électrique,

électronique ou électrotechnique, qui comporte, en tant qu'isolant électrique d'au moins un de ses composants, qu'il s'agisse d'un composant actif ou d'un composant passif, un film d'un matériau selon l'invention, répondant à l'une ou plusieurs des caractéristiques ci-avant. Un tel système peut notamment
5 consister en un système de conversion ou de stockage d'énergie électrique, tel qu'un condensateur, un module de puissance, etc., susceptible de devoir fonctionner en environnement à température élevée, et sous fort champ électrique, un système à semi-conducteur, un système intégré, etc. Des exemples de tels systèmes ont été listés ci-avant de manière détaillée, ainsi
10 que les avantages de la mise en œuvre du matériau selon l'invention en tant qu'isolant électrique au sein de tels systèmes.

Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lumière des exemples ci-après, fournis à simple titre illustratif et nullement limitatifs de l'invention, avec l'appui des figures 1 à 21, dans
15 lesquelles :

- la figure 1 représente des images de microscopie électronique en transmission obtenues pour deux lots de nanoparticules de nitrure de bore non conformes à l'invention (BN-1) et (BN-2) et pour deux lots de nanoparticules de nitrure de bore conformes à l'invention (BN-3) et (BN-4) ;

20 - la figure 2 montre un graphe représentant la distribution de taille des nanoparticules, mesurée par granulométrie laser à une longueur d'onde de 633 nm, sur une dispersion de 0,1 g de particules dans 10 ml d'éthanol, pour deux lots de nanoparticules de nitrure de bore non conformes à l'invention (BN-1) et (BN-2) et pour deux lots de nanoparticules de nitrure de bore
25 conformes à l'invention (BN-3) et (BN-4) ;

- la figure 3 est un graphe montrant le cycle de température de l'étape finale de fabrication de matériaux à base de nanoparticules de nitrure de bore dispersées dans une matrice de polyimide ;

- la figure 4 représente des images de microscopie électronique en
30 transmission obtenues pour des films de matériaux à base de polyimide et de

particules de nitrure de bore non conformes à l'invention (PI-BN-1 et PI-BN-2) et pour des films de matériaux à base de polyimide et de particules de nitrure de bore conformes à l'invention (PI-BN-3 et PI-BN-4(2)) ;

5 - la figure 5 est un graphe représentant le champ de rupture diélectrique minimal, obtenu à partir de 20 échantillons, en fonction de la température, pour des films de matériaux à base de polyimide et de particules de nitrure de bore conformes à l'invention (PI-BN-3 et PI-BN-4(2)), pour des films de matériaux à base de polyimide et de particules de nitrure de bore non conformes à l'invention (PI-BN-1 et PI-BN-2), et pour un film du même
10 polyimide non chargé en nanoparticules (PI) ;

- la figure 6 montre un graphe représentant le champ de rupture diélectrique minimal, obtenu à partir de 20 échantillons, en fonction de la température, pour des films de matériaux à base de polyimide et de particules de nitrure de bore conformes à l'invention (PI-BN-4(1), PI-BN-4(2), PI-BN-
15 4(3)), de constitution similaire mais présentant des taux de chargement en nanoparticules différents ;

- la figure 7 montre un graphe représentant la résistivité électrique volumique en fonction de la température, pour des films de différents polymères électriquement isolants conventionnels ;

20 - la figure 8 montre un graphe représentant la résistivité électrique volumique en fonction de la température, pour des films de matériaux à base de polyimide et de particules de nitrure de bore conformes à l'invention (PI-BN-4(1) et (PI-BN-4(2)), pour des films de matériaux à base de polyimide et de particules de nitrure de bore non conformes à l'invention (PI-BN-1 et PI-BN-2),
25 et pour un film du même polyimide non chargé en nanoparticules (PI) ;

- la figure 9 montre un graphe représentant l'évolution de la permittivité (ϵ) à 1 kHz, en fonction de la température, pour un matériau conforme à l'invention (PI-BN-4(2)) et pour le matériau comparatif formé par le même polymère (PI) non chargé en nanoparticules ;

30 - la figure 10 montre un graphe représentant l'évolution du facteur de

pertes diélectriques ($\tan\delta$) à 1 kHz, en fonction de la température, pour un matériau conforme à l'invention (PI-BN-4(2)) et pour le matériau comparatif formé par le même polymère (PI) non chargé en nanoparticules ;

- la figure 11 montre un graphe représentant l'évolution des courants de fuite en fonction du champ électrique, pour trois températures différentes (200 °C, 250 °C et 300 °C), pour un matériau conforme à l'invention PI-BN-4(2) et pour le matériau comparatif formé par le même polymère (PI) non chargé en nanoparticules ;

- la figure 12 représente des images de microscopie électronique en transmission obtenues pour des nanoparticules de nitrure d'aluminium (AlN) et pour des nanoparticules de nitrure de silicium (SiN) conformes à l'invention ;

- la figure 13 montre un graphe représentant la distribution de taille des nanoparticules, mesurée par granulométrie laser à une longueur d'onde de 633 nm, sur une dispersion de 0,1 g de particules dans 10 ml d'éthanol, pour des particules de nitrure d'aluminium (AlN) et pour des nanoparticules de nitrure de silicium (SiN) conformes à l'invention, ainsi que pour un lot de nanoparticules de nitrure de bore conformes à l'invention (BN-4) ;

- la figure 14 montre un graphe représentant l'évolution des courants de fuite en fonction du champ électrique, à la température de 250 °C, pour des matériaux conformes à l'invention PI-BN-4, PI-AlN et PI-SiN, et pour le matériau comparatif formé par le même polymère (PI) non chargé en nanoparticules ;

- la figure 15 montre des graphes représentant l'évolution des courants de fuite en fonction du champ électrique, pour trois températures différentes (200 °C, 250 °C et 300 °C), pour le matériau comparatif formé par le même polymère (PI) non chargé en nanoparticules et pour un matériau conforme à l'invention PI-AlN, à des taux massiques de chargement en nanoparticules respectivement de (a) 3 %, (b) 5 % ;

- la figure 16 montre des graphes représentant l'évolution des courants de fuite en fonction du champ électrique, pour trois températures

différentes (200 °C, 250 °C et 300 °C), pour le matériau comparatif formé par le même polymère (PI) non chargé en nanoparticules et pour un matériau conforme à l'invention PI-SiN, à des taux massiques de chargement en nanoparticules respectivement de (a) 3 %, (b) 5 % ;

5 - la figure 17 montre un graphe représentant la résistivité électrique volumique en fonction de la température, pour des films de matériaux à base de polyimide et de particules conformes à l'invention PI-BN-4, PI-AIN et PI-SiN, à des taux massiques de chargement en nanoparticules de 1 %, 3 % ou 5 %, et pour un film du même polyimide non chargé en nanoparticules (PI) ;

10 - la figure 18 montre un graphe représentant l'évolution de la permittivité (ϵ) à 1 kHz, en fonction de la température, pour des matériaux conformes à l'invention PI-BN-4, PI-AIN et PI-SiN, à des taux massiques de chargement en nanoparticules de 1 %, 3 % ou 5 %, et pour le matériau comparatif formé par le même polymère (PI) non chargé en nanoparticules ;

15 - la figure 19 montre un graphe représentant l'évolution du facteur de pertes diélectriques ($\tan\delta$) à 1 kHz, en fonction de la température, pour des matériaux conformes à l'invention PI-BN-4, PI-AIN et PI-SiN, à des taux massiques de chargement en nanoparticules de 1 %, 3 % ou 5 %, et pour le matériau comparatif formé par le même polymère (PI) non chargé en
20 nanoparticules ;

- la figure 20 est un graphe représentant le champ de rupture diélectrique minimal, aux températures respectives de (a) 300 °C, (b) 350 °C, pour des films de matériaux à base de polyimide et de particules de nitrure conformes à l'invention PI-AIN et PI-SiN, à des taux massiques de chargement
25 en nanoparticules de 1 %, 3 % ou 5 %, et pour un film du même polyimide non chargé en nanoparticules (PI) ;

- et la figure 21 montre un graphe représentant la résistivité électrique volumique en fonction de la température, pour un film de matériau à base de gel de silicone et de particules de nitrure de bore conformes à l'invention, à un
30 taux de chargement massique en nanoparticules de 1 %, et pour un film du

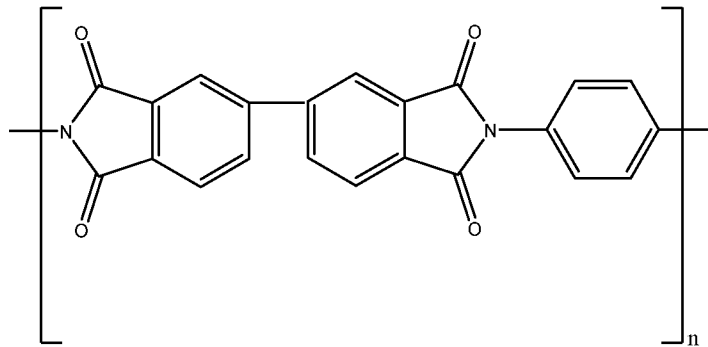
même gel de silicone non chargé en nanoparticules.

EXPERIENCE A – Matériaux composites : matrice polyimide – nanoparticules de nitrure de bore

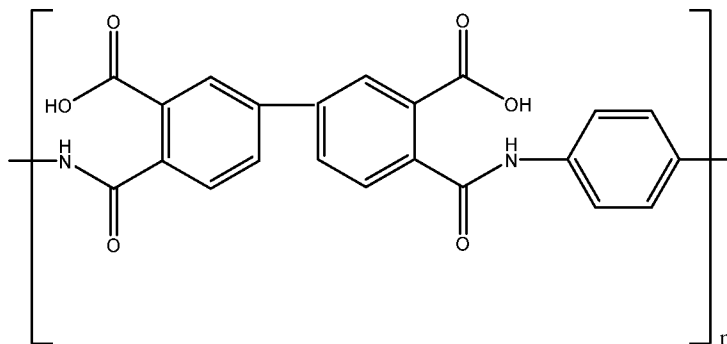
EXEMPLE 1 – Préparation de matériaux sous forme de film

5 Matrice polymère

La matrice polymère utilisée dans cet exemple est un polyimide de type dianhydride d'acide biphényl tétracarboxylique (BPDA) / p-phénylène diamine (PDA), de formule générale :



10 Initialement, les deux monomères précurseurs de ce polyimide se trouvent sous forme liquide, dissous dans le solvant polaire N-méthylpyrrolidone (NMP). Cette solution précurseur est couramment appelée acide polyamique (PAA), de formule générale :



15 Cette solution de PAA est obtenue par la méthode de synthèse en deux étapes décrite notamment dans la publication de Sroog (1991), par dissolution des monomères précurseurs (dans un ratio 1:1, représentant 13,5 % en masse) dans la NMP (86,5 % en masse). La viscosité de la solution de PAA utilisée est de 110-135 poises à 25 °C, et sa densité est de

1,082 g/cm³.

L'étape de transformation du PAA en le polyimide (PI) s'effectue par une étape de recuit à haute température, provoquant une réaction d'imidization du PAA.

5 Nanoparticules inorganiques

Différents lots de nanoparticules de nitrure de bore (BN), dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau 1 ci-après, sont utilisés pour former plusieurs matériaux.

Les lots de nanoparticules nommés BN-1 et BN-2 constituent des
10 exemples comparatifs, et ne répondent pas à la définition de la présente invention.

Les lots de nanoparticules nommés BN-3 et BN-4 sont conformes à la présente invention.

En plus des caractéristiques communiquées par les fournisseurs, les
15 caractéristiques de taille réelles des nanoparticules de chaque lot ont été établies à partir d'observations par microscopie électronique en transmission (TEM) d'une part, et par granulométrie laser d'autre part.

Les images de TEM ont été obtenues au moyen d'un microscope en
20 transmission Jeol JEM1400, avec une tension de 120 kV. Un exemple d'image obtenue pour chaque lot BN-1, BN-2, BN-3 et BN-4 est montré sur la figure 1. On y observe que les nanoparticules des lots BN-3 et BN-4 conformes à l'invention présentent toutes des dimensions inférieures à 200 nm. Les lots BN-1 et BN-2 comportent tous des nanoparticules présentant au moins une dimension supérieure à 200 nm.

25 La mesure par granulométrie laser, réalisée de manière classique en elle-même, consiste à déterminer la distribution de tailles de particules par une technique de diffraction de la lumière issue d'un laser (He-Ne), après mise en suspension des particules par sonication dans un solvant liquide. 0,1 g de chacun des différents lots de nanoparticules ont été introduits dans 10 ml

d'éthanol et dispersés pendant 10 min dans un bain à ultrasons à une puissance de 750 W. L'appareil de mesure utilisé est un granulomètre laser Zetasizer NanoZS90. La longueur d'onde du laser utilisé est de 633 nm. L'appareil détecte les particules entre 0,3 nm et 5 µm, avec une incertitude de

5 +/- 2 %.

Le résultat obtenu pour chacun des lots, en terme de distribution de taille des nanoparticules, est montré sur la figure 2. On y observe clairement que les lots BN-1 et BN-2 contiennent des particules de dimension supérieure à 200 nm, et une distribution de taille bimodale, contrairement aux lots BN-3 et

10 BN-4 qui présentent une distribution unique, avec l'ensemble des particules de dimension inférieure à 200 nm.

De ces mesures sont également extraits les diamètres de particules minimal, maximal et moyen, pour chaque lot et pour chaque distribution.

Les caractéristiques des différents lots sont récapitulées dans le

15 tableau 1 ci-dessous.

Lot	BN-1	BN-2	BN-3	BN-4
Densité volumique (g/cm ³)*	2,30	2,35	1,95	1,95
Forme des nanoparticules	polyédrique	polyédrique	pseudo-sphérique	pseudo-sphérique
Type de distribution des tailles*	bimodale	bimodale	monomodale	monomodale
Diamètre moyen (nm)*	3* / 120* 70# / 80#	5* / 60* NA	95* 90#	< 40* < 40#
Diamètre minimal (nm)*	< 2	2	55	15
Diamètre maximal (nm)*	420	230	200	90
Surface spécifique (m ² /g)*	NA	> 80	35	> 80
Forme cristallographique#	hexagonale	hexagonale	hexagonale	cubique
Pureté (%)#	> 99,8	> 99	> 99	99,1
Couleur	blanche	blanche	blanche	marron

Tableau 1 – caractéristiques de particules de nitrure de bore mises en œuvre

* : valeurs mesurées ; # : valeurs communiquées par les fournisseurs ;
NA : valeur non disponible

Les valeurs de taille mesurées confirment que les lots BN-3 et BN-4 sont conformes à la présente invention, contrairement aux lots BN-1 et BN-2.

En outre, les caractéristiques du lot BN-1 montrent que ce lot est équivalent au lot de particules décrit dans la publication de Li et al. (2011).

5 Préparation des matériaux

Différents matériaux composites, indiqués dans le tableau 2 ci-après, sont préparés par un procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- 10 - mélange mécanique des nanoparticules dans 10 à 15 g de la solution de PAA dans la NMP. Les masses de nanoparticules introduites dans la solution, pour chaque matériau, sont indiquées dans le tableau 2 ci-après ;
- dispersion des particules dans la composition ainsi obtenue, par sonication à une amplitude de 300 W, pendant 1 h avec un cycle de d'exposition carré (2 s ON et 12 s OFF) ;
- centrifugation à 21 000 g (14 400 tr/min) pendant 25 min ;
- 15 - récupération du surnageant et dépôt à la tournette (« spin coating ») sur un substrat métallique en acier inoxydable à une vitesse comprise entre 2000 et 4000 tr/min, selon la viscosité des solutions, pendant 30 s. Un promoteur d'adhérence (VM 652 de HD Microsystems) est préalablement déposé sur le substrat avant le dépôt pour favoriser l'adhésion des films ;
- 20 - recuit à 100 °C pendant 1 min sur une plaque chauffante et sous air, suivi d'un recuit à 175 °C pendant 3 min, de sorte à solidifier les dépôts ;
- recuit des échantillons à 200 °C pendant 20 min, puis à 400 °C pendant 1 h, dans un four régulé sous azote, afin d'évaporer le solvant puis de réaliser l'imidization du polyimide. Le cycle de température de cette étape finale
- 25 de recuit est représenté sur la figure 3.

Ces étapes sont reproduites de sorte à obtenir pour chaque lot, par des dépôts successifs, un film multicouches d'épaisseur d'environ 4 µm.

On obtient ainsi des films de matériaux dans lesquels des

nanoparticules de nitrure de bore sont dispersées dans la matrice de polyimide, plus particulièrement de matériaux conformes à l'invention (dits PI-BN-3, PI-BN-4(1), PI-BN-4(2) et PI-BN-4(3)), et de matériaux comparatifs, non conformes à l'invention (dits PI-BN-1 et PI-BN-2).

- 5 Pour chacun de ces matériaux, le taux exact de chargement en volume de la matrice en nanoparticules est déterminé par la technique de pycnométrie à hélium, au moyen d'un pycnomètre Micromeritics Accupyc 1330. Des calibrations ont été réalisées avant chaque mesure. Pour les mesures, une cellule de 0,1 cm³ a été utilisée. Les taux de chargement volumique de la
- 10 matrice de polyimide en nanoparticules ainsi mesurés sont indiqués dans le tableau 2 ci-après.

Matériau	Lot de nanoparticules utilisé	Masse de particules introduites dans la solution de PAA (g)	Taux de chargement volumique de la matrice polymère en particules mesuré (%)
PI-BN-1	BN-1	3,12	29,2
PI-BN-2	BN-2	3,01	30
PI-BN-3	BN-3	1,5	39,8
PI-BN-4(1)	BN-4	0,9	20,6
PI-BN-4(2)	BN-4	1,73	42,1
PI-BN-4(3)	BN-4	2,84	57,3

Tableau 2 – caractéristiques des matériaux formés

- Il est à noter que du fait de la densité élevée des particules des lots comparatifs BN-1 et BN-2, il n'est pas possible avec ces lots de réaliser de
- 15 matériaux à taux de chargement volumique en nanoparticules supérieur à 30 % et dans lesquels les nanoparticules sont correctement dispersées.

- Des images TEM des films ainsi obtenus sont acquises au moyen d'un microscope en transmission Jeol JEM1400, la tension utilisée étant de 120kV. A cet effet, les films ont été décollés des substrats, découpés par microtomie
- 20 pour obtenir un ruban d'environ 100 nm d'épaisseur, puis fixés sur une grille. Les images obtenues sont montrées sur la figure 4. On y observe que les films de PI-BN-1 et PI-BN-2 non conformes à l'invention présentent de nombreux agglomérats de taille supérieure à 0,5 µm, alors que le film de PI-BN-3

conforme à l'invention présente des tailles d'agglomérat inférieures à 0,5 μm , et que le film de PI-BN-4 conforme à l'invention présente des tailles d'agglomérat largement inférieures à 0,3 μm .

A titre d'exemple comparatif supplémentaire, un film du même polyimide non chargé en nanoparticules, dit PI, a également été formé sur un substrat métallique identique.

EXEMPLE 2 – Tests électriques à hautes températures

2.1/ Structures de test

Les mesures électriques sont effectuées, sur les films de matériaux formés dans l'Exemple 1 ci-dessus, à l'aide de structures capacitives de type métal-isolant-métal (MIM).

Pour former ces structures, une métallisation avec une couche d'or a été réalisée par évaporation sous vide secondaire à 10^{-6} Torr, avec une épaisseur de 150 nm, sur toute la surface des films de matériaux PI-BN formés dans l'Exemple 1 sur le substrat métallique.

Une étape de gravure à travers un masque photolithographié a ensuite permis de définir la géométrie des électrodes supérieures en or. Plus précisément, ces électrodes supérieures ont été configurées de sorte à présenter une forme en section sensiblement circulaire, avec un diamètre de 5 μm .

2.2/ Matériels et méthodes de test

Les mesures de permittivité (ϵ), facteur de pertes diélectriques ($\tan\delta$) et résistivité électrique volumique DC (ρ) sont réalisées par spectroscopie diélectrique large bande à l'aide d'un dispositif Novocontrol Alpha-A. Ce dernier permet la caractérisation des échantillons sur une gamme de températures allant de 25 $^{\circ}\text{C}$ à 350 $^{\circ}\text{C}$ sous azote, et pour des fréquences comprises entre 10^{-1} et 10^6 Hz, sous une tension alternative efficace de 500 mV. La régulation en température et la résolution du facteur de pertes diélectriques sont assurées respectivement à $\pm 0,1$ $^{\circ}\text{C}$ et 5×10^{-5} .

Les mesures de courant de fuite et de champ de rupture diélectrique sont réalisées à l'aide d'une station sous pointes Signatone S-1160 munie de positionneurs micrométriques et d'un porte-échantillon qui est réglé en température entre 25 et 350 °C (± 1 °C) par un système chauffant S-1060R. La station est disposée dans une cage de Faraday. Les signaux électriques sont appliqués à l'aide de pointes coaxiales faible bruit. De plus, l'échantillon est isolé électriquement, par l'intermédiaire d'une plaque d'alumine, du porte-échantillon lui-même relié à la masse. Lors des mesures, la température de l'échantillon est contrôlée à l'aide d'un thermocouple de type K placé en contact sur la surface du film de matériau PI-BN.

Les mesures de courant de fuite et de champ de rupture diélectrique DC sont réalisées à l'aide d'une source Keithley SM 2410 munie d'une source de tension interne (rampe de tension de 0 à 1100 V, 8 V/s) et d'un nanoampèremètre (0,1 nA à 20 mA). A la rupture, la tension aux bornes de l'échantillon devient nulle, la source de tension bascule donc en source de courant où un courant de limitation (ou de court-circuit I_{CC}) a été pré-réglé à 20 mA. Les essais sont menés en suivant la norme ASTM D149-97a relative aux essais de rupture des isolants solides. La valeur du champ de rupture E_{BR} est ainsi calculée à travers la relation :

$$E_{BR} = V_{BR} / d$$

où V_{BR} est la tension de rupture et d est l'épaisseur du matériau isolant.

Le claquage électrique étant un phénomène aléatoire conséquence d'une répartition, elle-même aléatoire, des défauts dans l'isolant, les mesures expérimentales sont réalisées sur un nombre d'échantillons de 20 structures capacitives pour chaque température et pour chaque matériau. Un traitement statistique est réalisé en utilisant la loi de distribution de Weibull à deux paramètres.

2.3/ Mesure du champ de rupture diélectrique

Le champ minimal de rupture diélectrique, calculé pour les 20

structures capacitives testées pour chaque matériau, a été déterminé, pour différentes températures, pour les différents matériaux suivants : PI (polymère non chargé), matériaux non conformes à l'invention PI-BN-1 et PI-BN-2, et matériaux conformes à l'invention PI-BN-3 et PI-BN-4(2).

5 Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 5. Ils montrent clairement que le champ de rupture diélectrique minimal reste très élevé, autour de 4 MV/cm, aux températures supérieures à 200 °C pour les matériaux conformes à l'invention, contrairement aux matériaux comparatifs, c'est-à-dire au matériau non chargé en nanoparticules et aux matériaux chargés en
10 nanoparticules de taille supérieure à celle préconisée par la présente invention, pour lesquels ce champ de rupture diélectrique s'effondre avec l'élévation de température. Ceci démontre la supériorité de performance d'isolation électrique des matériaux conformes à l'invention à haute température et sous fort champ électrique.

15 La même expérience a été réalisée pour les trois matériaux conformes à l'invention PI-BN-4(1), PI-BN-4(2) et PI-BN-4(3), de constitution similaire mais présentant des taux de chargement volumique en nanoparticules différents.

Les résultats sont montrés sur la figure 6. On y observe que l'ensemble de ces matériaux présentent un champ de rupture diélectrique
20 minimal qui reste élevé aux hautes températures. Le matériau PI-BN-4(2), présentant un taux de chargement volumique en nanoparticules de 42,1 %, présente les meilleures performances.

2.4/ Mesure de résistivité électrique volumique

Afin de clairement démontrer les avantages de la présente invention,
25 la résistivité électrique volumique a été mesurée en fonction de la température, à des températures supérieures à 200 °C, pour les différents films de polymères thermostables électriquement isolants disponibles dans le commerce suivants : Kapton®-HN (Goodfellow, 50 µm), polyaramide (PA) (Goodfellow, 50 µm référence T410), PEEK (Goodfellow, 50 µm amorphe) et
30 polyamide-imide (PAI) (diphényl méthane diisocyanate et anhydride

trimellitique, 5 μm).

A cet effet, une structure de MIM contenant un film de chacun de ces polymères a été formée, et la résistivité électrique volumique mesurée. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 7. On y observe que la résistivité électrique volumique de chacun de ces polymères chute avec l'élévation de température, ces matériaux devenant rapidement semi-isolants.

La résistivité électrique volumique a en outre été mesurée, à différentes températures supérieures à 200 °C, pour les films de matériaux conforme à l'invention PI-BN-4(1) et PI-BN-4(2), et pour les films comparatifs PI-BN-1, PI-BN-2 et PI.

Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 8. Les matériaux selon l'invention y montrent là encore une meilleure performance que les matériaux comparatifs aux hautes températures, y compris à un taux de chargement volumique en nanoparticules inférieur (20 % pour PI-BN-4(1)). Cette bonne conservation de la résistivité électrique volumique des matériaux selon l'invention aux températures élevées leur permet de se maintenir dans la gamme des isolants électriques (résistivité volumique supérieure à $10^{12} \Omega$), bien au-delà de 200 °C.

2.5/ Mesure de la permittivité et du facteur de pertes diélectriques

L'évolution de la permittivité (ϵ) et du facteur de pertes diélectriques ($\tan\delta$) à 1 kHz, en fonction de la température, a été mesurée pour le matériau conforme à l'invention PI-BN-4(2) et pour le matériau comparatif PI non chargé en nanoparticules.

Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 9 pour la permittivité, et sur la figure 10 pour le facteur de pertes diélectriques. Comme on peut le voir sur ces figures, le matériau conforme à l'invention PI-BN-4(2) présente une forte réduction du niveau de pertes diélectriques, d'un facteur d'environ 10 à 250 °C, d'environ 100 à 300 °C et d'environ 1000 à 350 °C, par rapport au matériau comparatif PI, et une stabilisation de la permittivité sur toute la gamme de température. Par ailleurs, le niveau des pertes diélectriques du

matériau conforme à l'invention reste inférieur ou égal à 1 % sur toute la gamme de températures jusqu'à 350 °C, contrairement au matériau non chargé.

2.6/ Mesure des courants de fuite

5 L'évolution des courants de fuite en fonction du champ électrique, pour trois températures (200 °C, 250 °C et 300 °C), a été mesurée pour le matériau conforme à l'invention PI-BN-4(2) et pour le matériau comparatif PI non chargé en nanoparticules.

10 Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 11. On y observe que le matériau conforme à l'invention PI-BN-4(2) montre un bon maintien des niveaux de courants de fuite, inférieurs à 100 nA/cm² sous 100 kV/cm et inférieurs ou égaux à 1 µA/cm² sous 1 MV/cm, ceci jusqu'à 300 °C. Ainsi, les densités de courant de fuite du matériau conforme à l'invention sont diminuées d'un facteur 10 à 100000 par rapport au matériau comparatif PI, à ces hautes
15 températures.

EXPERIENCE B - Matériaux composites : matrice polyimide – nanoparticules de nitrure d'aluminium ou de nitrure de silicium

Préparation des matériaux

20 Il a été préparé les différents matériaux suivants, sous forme de film.

Pour chacun de ces matériaux, la matrice polymère est identique à celle décrite dans l'Expérience A.

25 Les nanoparticules inorganiques, conformes à la présente invention, sont de deux types : nanoparticules de nitrure d'aluminium (AlN), nommées AlN dans la présente description, et nanoparticules de nitrure de silicium (Si₃N₄), nommées SiN dans la présente description.

En plus des caractéristiques communiquées par les fournisseurs, les caractéristiques de taille réelles des nanoparticules de chaque lot ont été établies à partir d'observations par microscopie électronique en transmission

(TEM) d'une part, et par granulométrie laser d'autre part.

Les images de TEM ont été obtenues comme décrit dans l'Expérience A. Un exemple d'image obtenue pour chaque type de nanoparticules AlN et SiN est montré sur la figure 12. On y observe que les nanoparticules présentent toutes des dimensions inférieures à 200 nm.

La mesure par granulométrie laser a été réalisée comme décrit dans l'Expérience A. Le résultat obtenu pour chacun des types de nanoparticules, en terme de distribution de taille des nanoparticules, est montré sur la figure 13. On y observe clairement que les nanoparticules présentent une distribution unique, avec l'ensemble des particules de dimension inférieure à 200 nm.

De ces mesures sont également extraits les diamètres de particules minimal, maximal et moyen, pour chaque lot et pour chaque distribution.

Les caractéristiques des différents lots sont récapitulées dans le tableau 3 ci-après.

Nanoparticules	AlN	SiN
Densité volumique (g/cm ³)*	3,01	2,67
Forme des nanoparticules	pseudo-sphérique	pseudo-sphérique
Type de distribution des tailles*	monomodale	monomodale
Diamètre moyen (nm)*	68	59
Diamètre minimal (nm)*	28	33
Diamètre maximal (nm)*	120	164
Surface spécifique (m ² /g)*	69,8*	30,3*
Forme cristallographique [#]	NA	amorphe
Pureté (%) [#]	99	99
Couleur	blanche	blanche

15 Tableau 3 – caractéristiques de particules de nitrure mises en œuvre

* : valeurs mesurées ; # : valeurs communiquées par les fournisseurs ; NA : valeur non disponible

Les valeurs de taille mesurées confirment que ces nanoparticules sont conformes à la présente invention.

La préparation des matériaux conformes à l'invention, à base de ces différentes nanoparticules, a été réalisée comme décrit dans l'Expérience A.

Pour chacun des types de nanoparticules, des taux de chargement en masse de 1 %, 3 % et 5 % ont été réalisés.

5 On a ainsi obtenu des films de matériaux dans lesquels des nanoparticules de nitrure sont dispersées dans la matrice de polyimide, plus particulièrement de matériaux conformes à l'invention dits respectivement PI-AIN et PI-SiN.

10 A titre d'exemples comparatifs, ont également été réalisés des matériaux PI-BN-4 et PI-BN-1, conformes à l'Expérience A, avec des taux de chargement massiques en nanoparticules de 1 %, 3 % et 5 %.

Un film du même polyimide non chargé en nanoparticules, dit PI, a également été formé sur un substrat métallique identique.

Mesure des courants de fuite

15 L'évolution des courants de fuite en fonction du champ électrique, à la température de 250 °C, a été mesurée pour les matériaux conformes à l'invention PI-BN-4 (à un taux massique de chargement en nanoparticules de 1 %), PI-AIN et PI-SiN (chacun à un taux de chargement massique en nanoparticules de 3 %), ainsi que pour le matériau comparatif PI non chargé en
20 nanoparticules.

Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 14. On y observe que les matériaux conformes à l'invention montrent tous un bon maintien des niveaux de courants de fuite à 250 °C, ces courants de fuite étant bien inférieurs à ceux du polyimide non chargé en nanoparticules (PI).

25 L'évolution des courants de fuite en fonction du champ électrique, pour trois températures (200 °C, 250 °C et 300 °C), a été mesurée pour chacun des matériaux conformes à l'invention PI-AIN et PI-SiN, à des taux massiques de chargement en nanoparticules respectivement de 3 % et 5 %, et pour le matériau comparatif PI non chargé en nanoparticules.

Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 15 pour PI-AIN, et sur la figure 16 pour PI-SiN. On y observe que les matériaux conformes à l'invention montrent un bon maintien des niveaux de courants de fuite, ces courants de fuite étant bien inférieurs à ceux du polyimide non chargé en nanoparticules (PI), ceci jusqu'à 300 °C.

Mesure de résistivité électrique volumique

La résistivité électrique volumique des matériaux conformes à l'invention PI-AIN, PI-SiN, PI-BN-4, et du polyimide seul (PI), a été mesurée en fonction de la température, à des températures supérieures à 200 °C, comme décrit dans l'Expérience A. Les taux massiques de chargement en nanoparticules ont été les suivants : PI-BN-4 : 1 % ; PI-AIN : 3 % et 5 % ; PI-SiN : 3 % et 5 %.

Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 17. Les matériaux selon l'invention y montrent là encore une meilleure performance que le matériau comparatif aux hautes températures.

Mesure de la permittivité et du facteur de pertes diélectriques

L'évolution de la permittivité (ϵ) et du facteur de pertes diélectriques ($\tan\delta$) à 1 kHz, en fonction de la température, a été mesurée comme décrit dans l'Expérience A, pour les matériaux conformes à l'invention PI-AIN, PI-SiN, PI-BN-4, et pour le matériau comparatif PI non chargé en nanoparticules. Les taux massiques de chargement en nanoparticules ont été les suivants : PI-BN-4 : 1 % ; PI-AIN : 3 % et 5 % ; PI-SiN : 3 % et 5 %.

Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 18 pour la permittivité, et sur la figure 19 pour le facteur de pertes diélectriques. Comme on peut le voir sur ces figures, les matériaux conformes à l'invention présentent tous une forte réduction du niveau de pertes diélectriques par rapport au matériau comparatif PI, et une stabilisation de la permittivité sur toute la gamme de température.

Mesure du champ de rupture diélectrique

Le champ minimal de rupture diélectrique a été déterminé, comme décrit dans l'Expérience A, pour des températures respectives de 300 °C et 350 °C, pour les différents matériaux suivants : PI (polyimide non chargé), matériaux conformes à l'invention PI-AIN et PI-SiN. Les taux massiques de chargement en nanoparticules ont été les suivants : 1 %, 3 % et 5 %.

Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 20. Ils montrent clairement qu'à des températures aussi élevées que 300 °C et 350 °C, le champ de rupture diélectrique minimal reste plus élevé, pour les matériaux conformes à l'invention, que pour le matériau non chargé en nanoparticules. Ceci démontre la supériorité de performance d'isolation électrique des matériaux conformes à l'invention à haute température et sous fort champ électrique.

EXPERIENCE C - Matériaux composites : matrice silicone – nanoparticules de nitrure de bore

Préparation des matériaux

Dans cette expérience, la matrice est un gel de silicone (Semicosil® 945 HT de Wacker Silicones). Sa densité est de 0,97 g/cm³. Sa viscosité à température ambiante est de 1000 mPa.s. Il s'agit d'un matériau à deux composants (rapport pour le mélange 10:1).

Les nanoparticules sont des nanoparticules de nitrure de bore BN-4 décrites dans l'Expérience A.

Le matériau conforme à l'invention a été préparé de la façon suivante.

Les nanoparticules, en quantité adéquate pour obtenir une teneur de 1 % en masse de nanoparticules dans la matrice, ont été mélangées dans 10 g de précurseur silicone, avant d'y être dispersées avec une sonde ultrasonique pendant 30 min à 225 W, en utilisant un cycle de d'exposition carré (2 s ON et 9 s OFF).

Le durcisseur a ensuite été ajouté (rapport 10:100) avec une pipette et

le mélange obtenu a été agité mécaniquement pendant 3 min. Le mélange a été dégazé sous vide, puis versé entre deux plaques d'acier inoxydable (33x33x1 mm) espacées de 4 couches d'épaisseur de 50 μm chacune (soit une épaisseur totale de 200 μm) de bande adhésive Kapton® placée au niveau
5 des quatre bords des plaques.

La réticulation de la matrice silicone a été réalisée dans un four à 100 °C pendant 30 min à l'air.

Le gel de silicone obtenu ne présentant pas de dureté mécanique, les plaques métalliques du moule ont été utilisées comme électrodes pour les
10 caractérisations électriques.

Un témoin formé du gel de silicone seul, c'est-à-dire ne contenant pas de nanoparticules, a également été réalisé.

Mesure de résistivité électrique volumique

La résistivité électrique volumique du matériau conforme à l'invention
15 et celle du gel de silicone seul ont été mesurées en fonction de la température, à des températures comprises entre 150 et 250 °C, directement sur les échantillons moulés avec les plaques du moule, et selon le protocole décrit dans l'Expérience A.

Les résultats obtenus sont montrés sur la figure 21. Le matériau selon
20 l'invention y montre une meilleure performance que le matériau comparatif dans toute la gamme de températures testée, y compris aux températures supérieures ou égales à 200 °C.

La description ci-avant illustre clairement que par ses différentes
25 caractéristiques et leurs avantages, la présente invention atteint les objectifs qu'elle s'était fixés. En particulier, elle fournit un matériau électriquement isolant qui présente avantageusement, à de hautes températures supérieures à 200 °C et sous fort champ électrique, des performances supérieures par rapport aux matériaux de l'art antérieur.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Feng et al. (2013) *Material Letters*, 96, 113-116

Li et al. (2011) *Journal of Applied Polymer Sciences*, 121, 916-922

Sato et al. (2010) *J. Mater. Chem.*, 20, 2749-2752

Sroog (1991) *Prog. Polym. Sci.*, 16, 561

REVENDEICATIONS

1. Matériau électriquement isolant, comportant une matrice d'un polymère thermostable et électriquement isolant, dans laquelle sont dispersées des nanoparticules inorganiques électriquement isolantes, caractérisé en ce que les nanoparticules inorganiques électriquement isolantes sont choisies
5 parmi les nitrures de métal électriquement isolants, le diamant, les oxydes d'au moins un métal des colonnes 1 à 11 de la classification périodique des éléments électriquement isolants, et leurs mélanges, et en ce que l'ensemble desdites nanoparticules inorganiques électriquement isolantes présentent des dimensions inférieures ou égales à 200 nm.
- 10 2. Matériau selon la revendication 1, dans lequel lesdites nanoparticules inorganiques électriquement isolantes présentent une forme globalement sphérique.
3. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans lequel lesdites nanoparticules inorganiques électriquement isolantes présentent
15 une distribution de taille monomodale.
4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel lesdites nanoparticules inorganiques électriquement isolantes sont présentes dans ladite matrice dans un ratio volumique de 0,1 à 95 %, de préférence de 1 à 95 %, de préférence de 20 à 50 %, et préférentiellement de
20 35 à 45 %.
5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel lesdites nanoparticules inorganiques électriquement isolantes sont dispersées dans ladite matrice de sorte à ne former aucun agglomérat de taille supérieure ou égale à 2 μm , de préférence supérieure ou égale à 1 μm .
- 25 6. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel ledit polymère thermostable électriquement isolant est un polyimide ou

un silicone.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel lesdites nanoparticules inorganiques électriquement isolantes sont des nanoparticules de nitrure de métal, notamment des nanoparticules de nitrure de bore.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, mis en forme sous forme d'un film, ledit film présentant de préférence une épaisseur comprise entre 100 nm et 1 cm, de préférence entre 100 nm et 1 mm, et préférentiellement comprise entre 1 et 100 μm .

9. Procédé de fabrication d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant des étapes de :

- dispersion de nanoparticules inorganiques électriquement isolantes présentant des dimensions inférieures ou égales à 200 nm dans une composition liquide comprenant un ou des précurseur(s) d'un polymère thermostable et électriquement isolant, le cas échéant en solution dans un solvant,

- mise en forme de la dispersion ainsi obtenue, notamment par dépôt sous forme d'un film,

- et chauffage dans des conditions aptes à réaliser la réticulation dudit polymère et l'élimination du solvant.

10. Procédé selon la revendication 9, selon lequel l'étape de dispersion des nanoparticules dans la composition liquide comprend le mélange mécanique des nanoparticules dans ladite composition liquide, puis la sonication du mélange ainsi obtenu.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 10, selon lequel l'étape de dispersion des nanoparticules dans la composition liquide est suivie d'une étape d'élimination des agglomérats de taille supérieure ou égale à 2 μm , de préférence supérieure ou égale à 1 μm , préférentiellement par

décantation par centrifugation.

12. Utilisation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 en tant qu'isolant électrique, notamment dans un système électrique, électronique ou électrotechnique.

5 **13.** Utilisation selon revendication 12, à une température supérieure à 200 °C.

10 **14.** Utilisation selon l'une quelconque des revendications 12 à 13, selon laquelle ledit matériau est appliqué sur un support à isoler électriquement, sous forme d'un film d'épaisseur comprise entre 100 nm et 1 cm, de préférence entre 100 nm et 1 mm, et de préférence comprise entre 1 et 100 µm.

15. Système électrique, électronique ou électrotechnique comportant en tant qu'isolant électrique un film d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

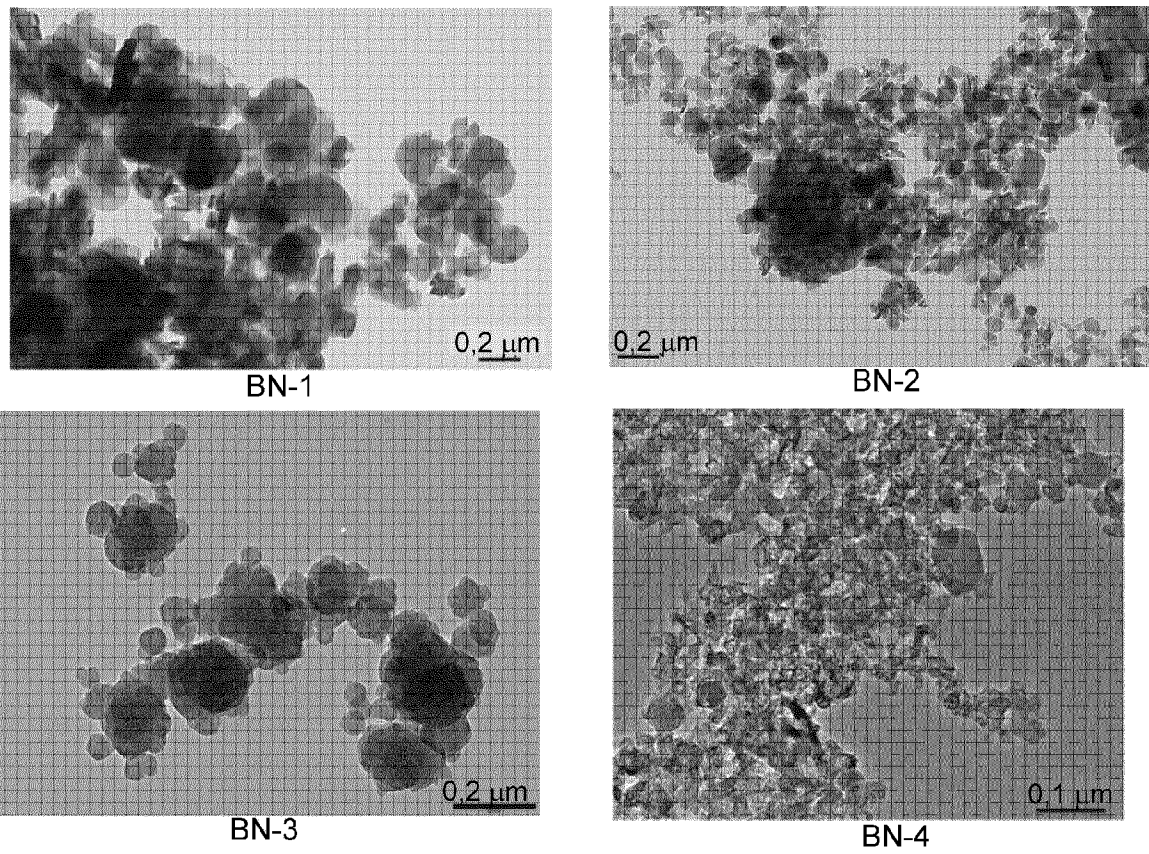


FIG 1

FIG 2

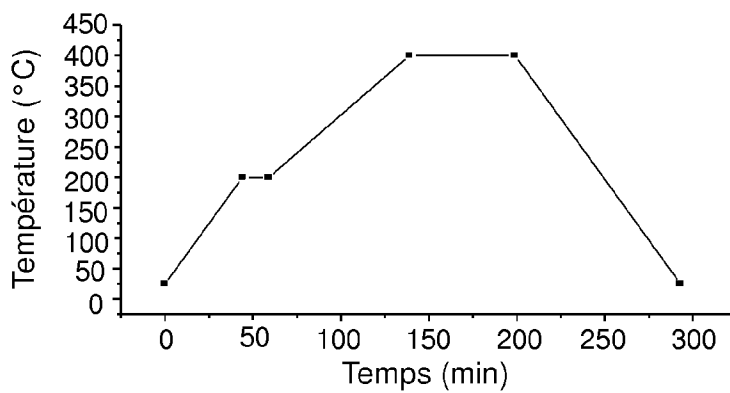
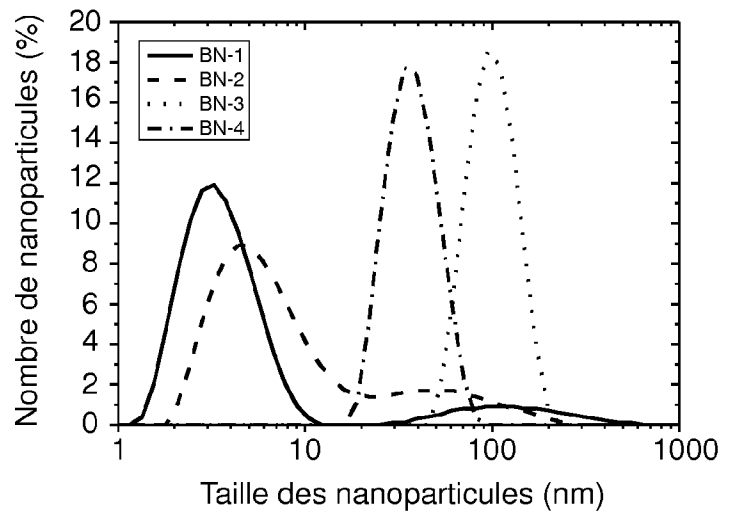
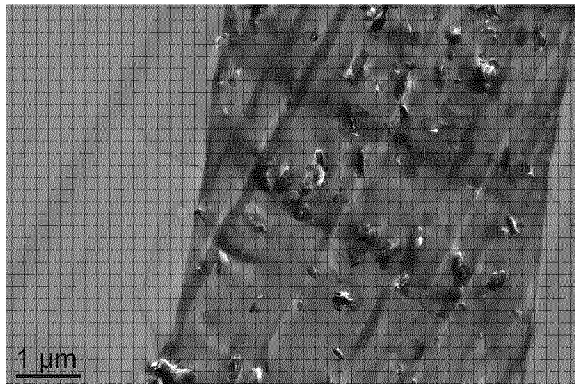
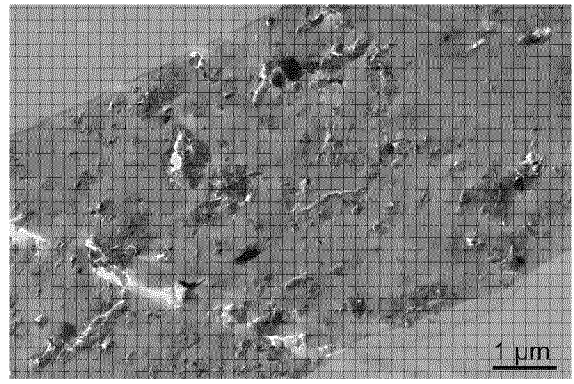


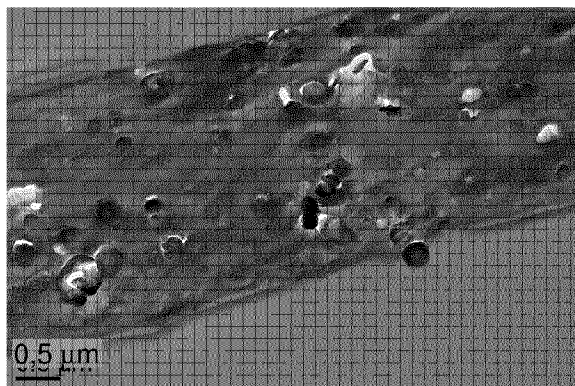
FIG 3



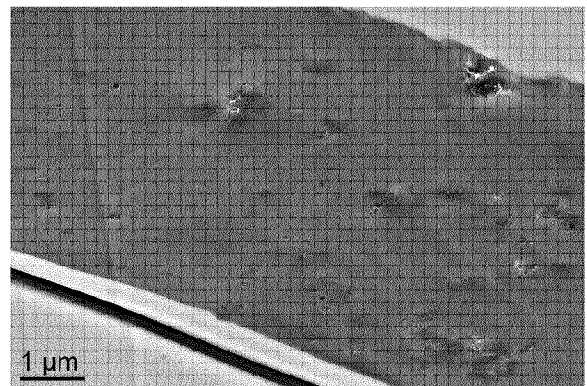
PI-BN-1



PI-BN-2



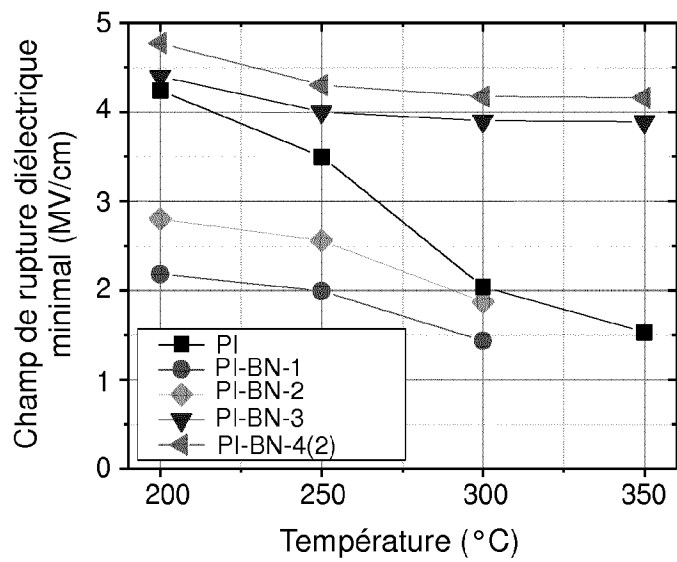
PI-BN-3



PI-BN-4(2)

FIG 4

FIG 5



3/8

FIG 6

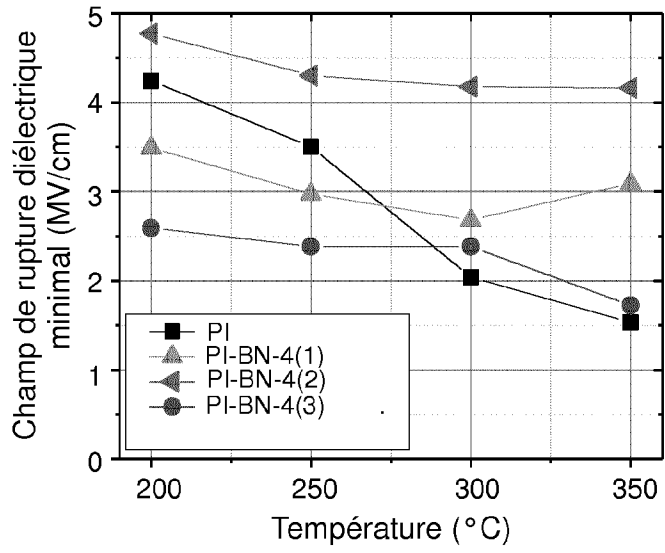


FIG 7

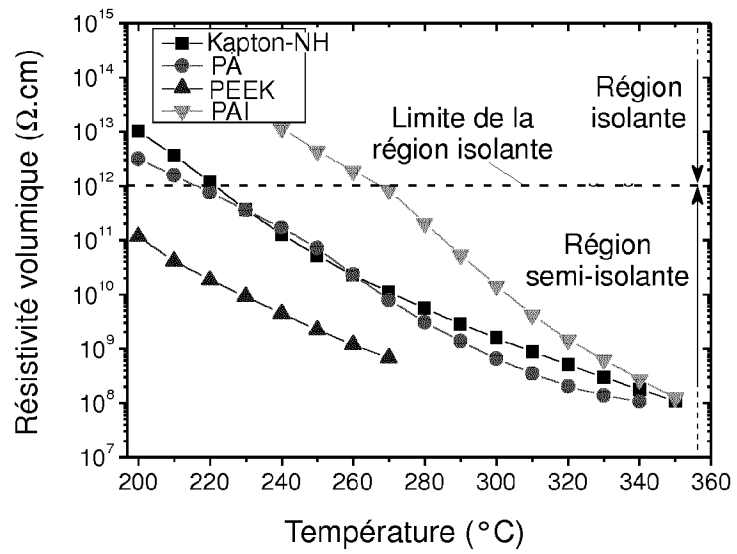


FIG 8

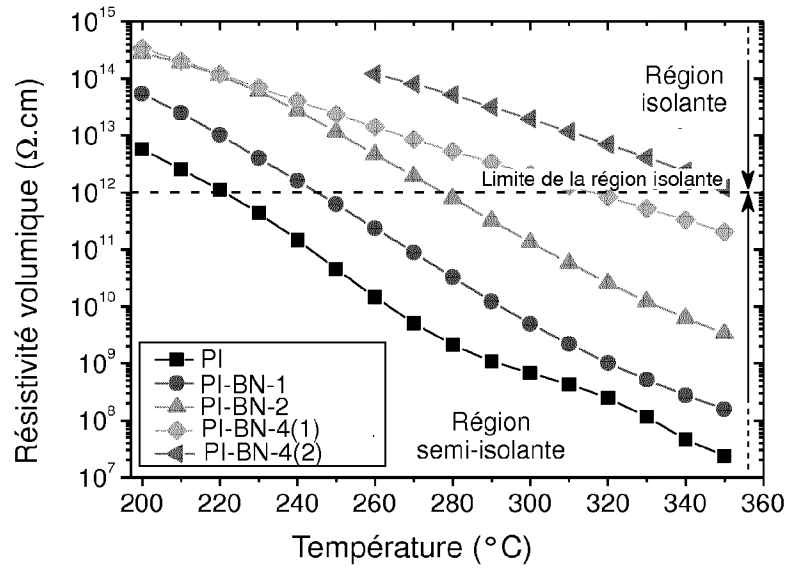


FIG 9

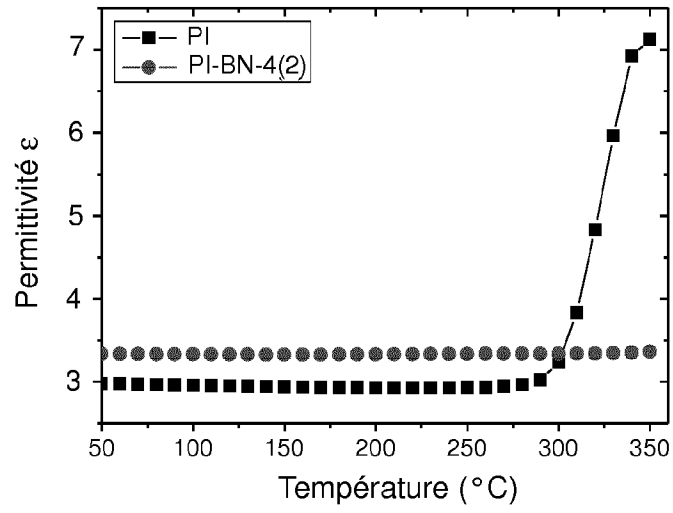


FIG 10

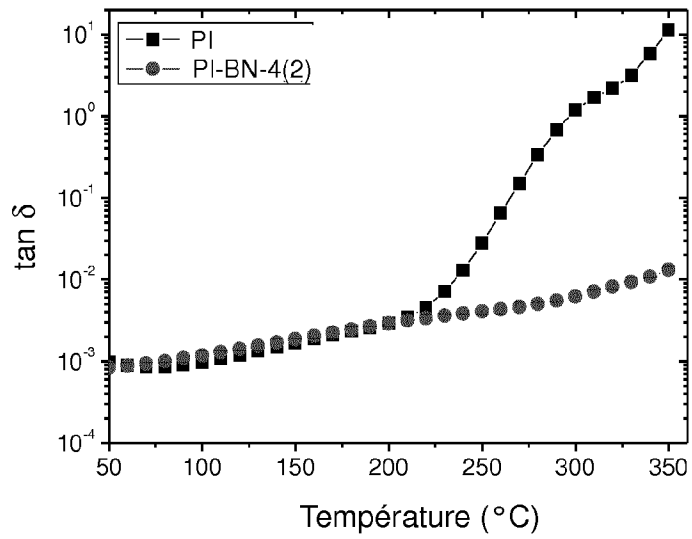
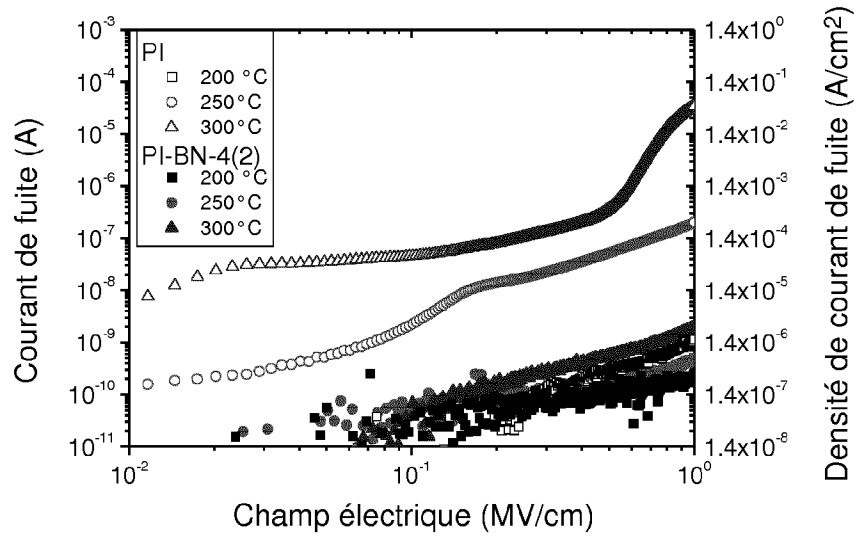


FIG 11



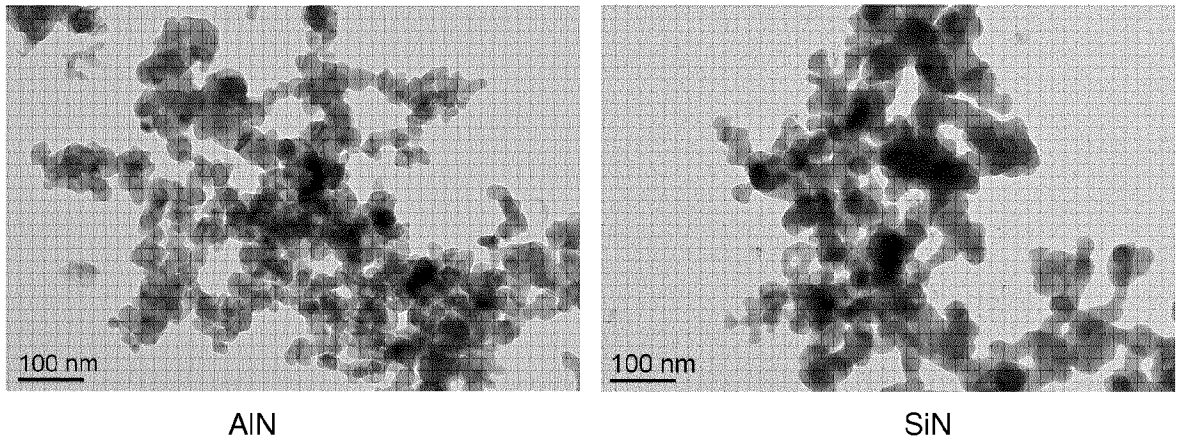


FIG 12

FIG 13

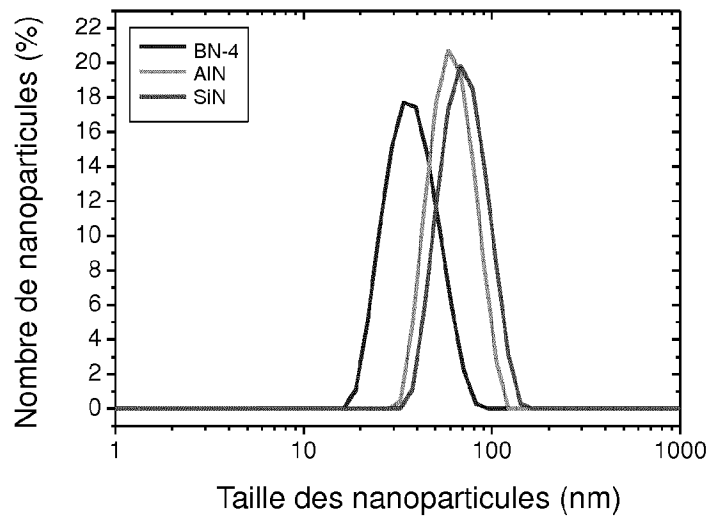
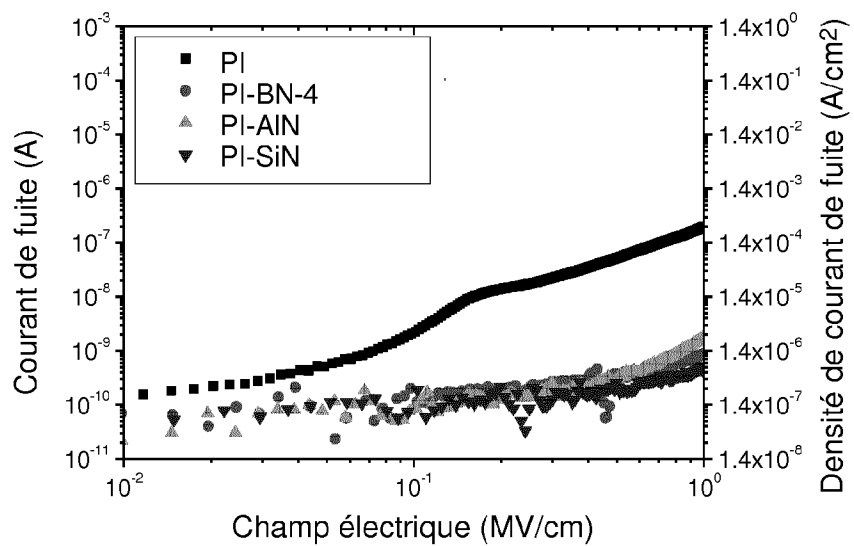


FIG 14



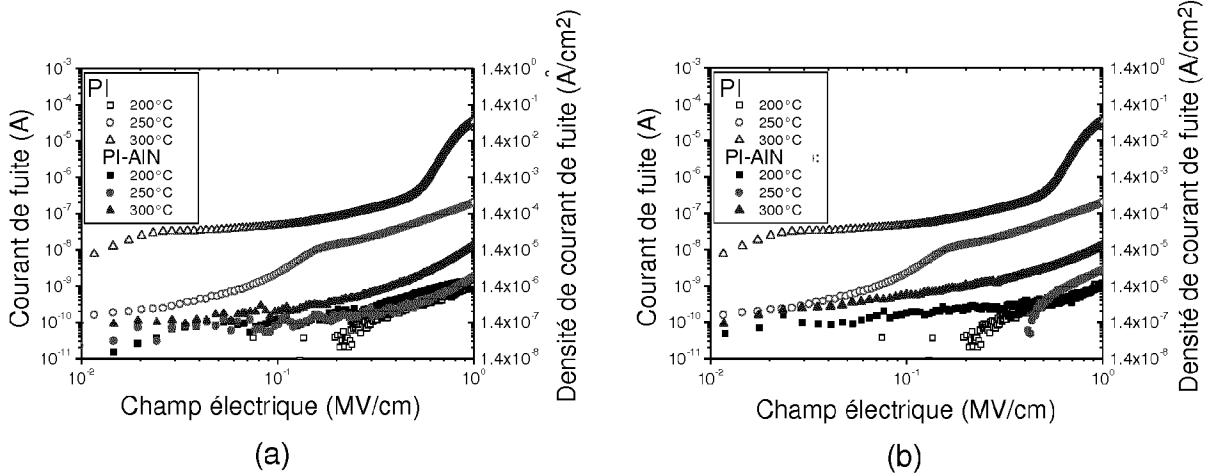


FIG 15

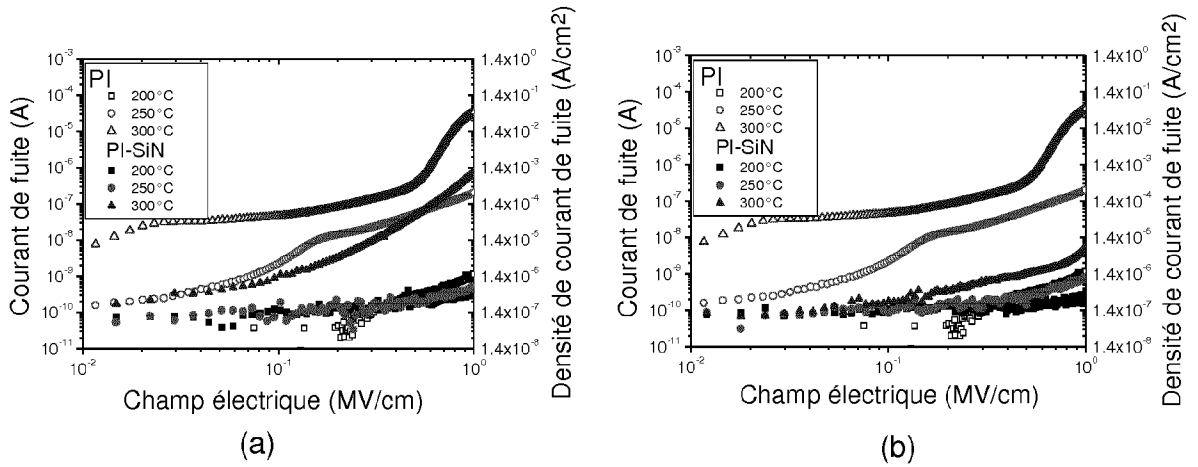


FIG 16

FIG 17

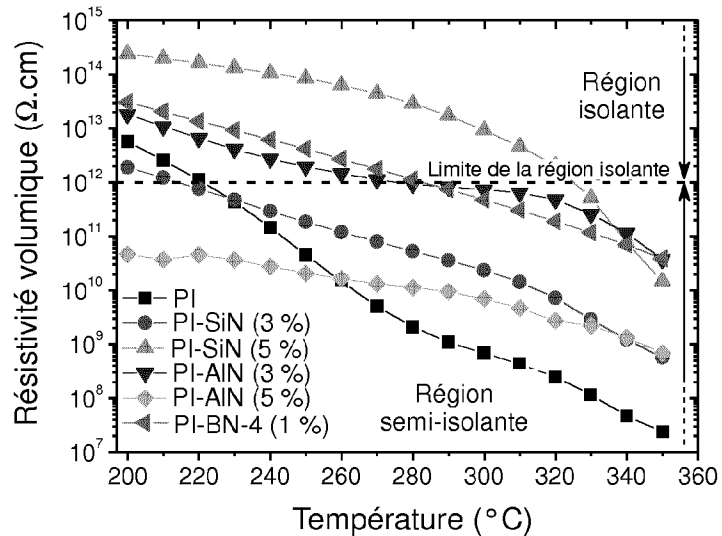


FIG 18

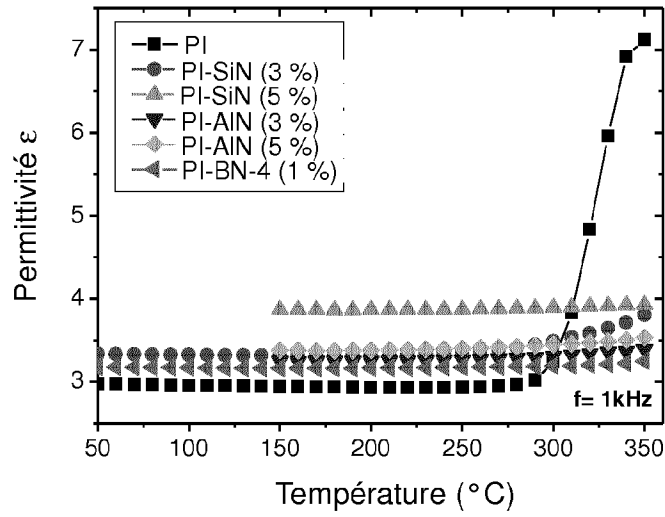


FIG 19

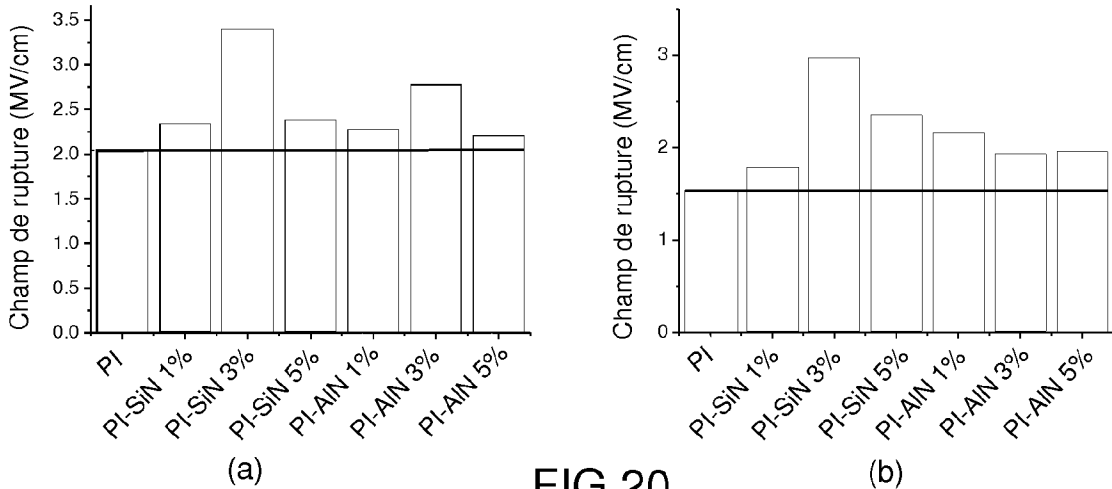
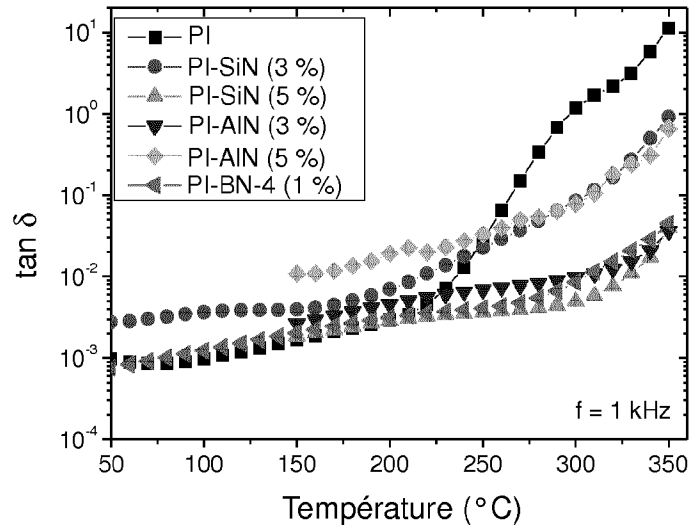


FIG 20

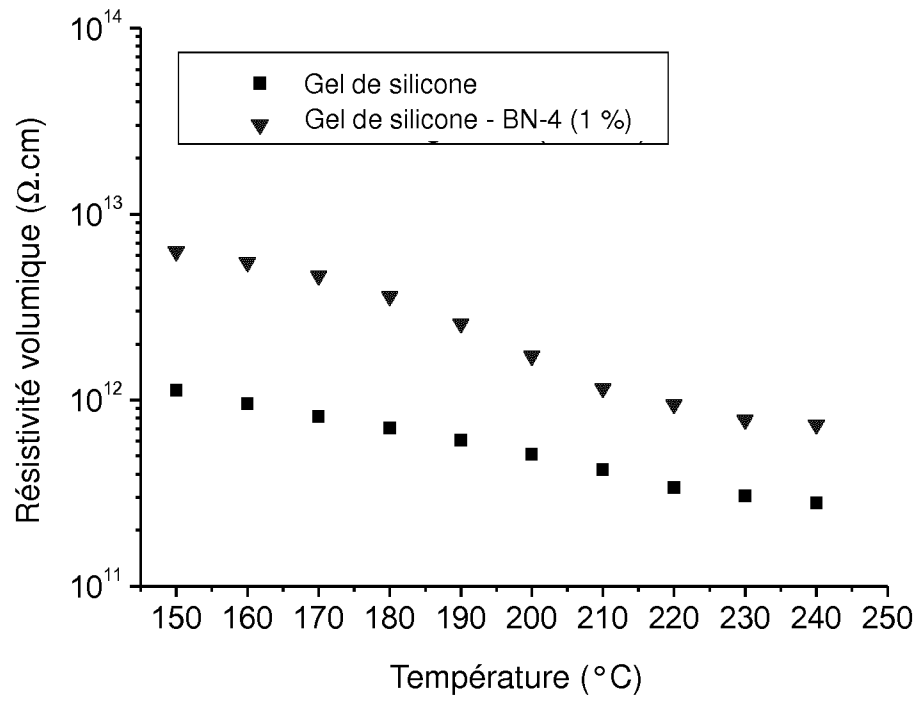


FIG 21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/064561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01B3/30 B82Y30/00 C08K3/38
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01B B82Y C08K
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHI-MIN DANG ET AL: "FABRICATION AND DIELECTRIC CHARACTERIZATION OF ADVANCED BATIO3/POLYIMIDE NANOCOMPOSITE FILMS WITH HIGH THERMAL STABILITY", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, vol. 182749, no. 10, 23 May 2008 (2008-05-23), pages 1509-1517, XP001513157, ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/ADFM.200701077 & Experimental; page 1509 - page 1516; figure 2 ----- -/--	1-6,8-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 9 October 2014	Date of mailing of the international search report 17/10/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Marsitzky, Dirk

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/064561

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHA JUN-WEI ET AL: "Dielectric properties and effect of electrical aging on space charge accumulation in polyimide/ TiO ₂ nanocomposite films", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, 2 HUNTINGTON QUADRANGLE, MELVILLE, NY 11747, vol. 108, no. 9, 11 November 2010 (2010-11-11), pages 94113-94113, XP012143507, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.3506715 II. Experiment -----	1-6,8-15
X	WO 2013/072098 A1 (ABB RESEARCH LTD [CH]) 23 May 2013 (2013-05-23) page 2, line 17 - page 9, line 12; claims 1-15 -----	1-6,8-15
X	KIMIYASU SATO ET AL: "Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 20, no. 14, 4 March 2010 (2010-03-04) , page 2749, XP055107116, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/b924997d cited in the application Materials and Methods; page 2749 - page 2751; figures 1-3 -----	1,3-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/064561

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013072098	A1	23-05-2013	
		CN 103946928 A	23-07-2014
		EP 2595157 A1	22-05-2013
		US 2014246221 A1	04-09-2014
		WO 2013072098 A1	23-05-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/064561

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01B3/30 B82Y30/00 C08K3/38 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01B B82Y C08K				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	ZHI-MIN DANG ET AL: "FABRICATION AND DIELECTRIC CHARACTERIZATION OF ADVANCED BATIO3/POLYIMIDE NANOCOMPOSITE FILMS WITH HIGH THERMAL STABILITY", ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, vol. 182749, no. 10, 23 mai 2008 (2008-05-23), pages 1509-1517, XP001513157, ISSN: 1616-301X, DOI: 10.1002/ADFM.200701077 & Experimental; page 1509 - page 1516; figure 2 ----- -/--	1-6,8-15		
<table border="0"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 9 octobre 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 17/10/2014		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Marsitzky, Dirk		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	ZHA JUN-WEI ET AL: "Dielectric properties and effect of electrical aging on space charge accumulation in polyimide/ TiO2 nanocomposite films", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, 2 HUNTINGTON QUADRANGLE, MELVILLE, NY 11747, vol. 108, no. 9, 11 novembre 2010 (2010-11-11), pages 94113-94113, XP012143507, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.3506715 II. Experiment -----	1-6,8-15
X	WO 2013/072098 A1 (ABB RESEARCH LTD [CH]) 23 mai 2013 (2013-05-23) page 2, ligne 17 - page 9, ligne 12; revendications 1-15 -----	1-6,8-15
X	KIMIYASU SATO ET AL: "Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 20, no. 14, 4 mars 2010 (2010-03-04), page 2749, XP055107116, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/b924997d cité dans la demande Materials and Methods; page 2749 - page 2751; figures 1-3 -----	1,3-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/064561

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2013072098	A1	23-05-2013	
		CN 103946928 A	23-07-2014
		EP 2595157 A1	22-05-2013
		US 2014246221 A1	04-09-2014
		WO 2013072098 A1	23-05-2013
